

ANTIBACTERIAL GLASS COMPOSITION

Patent Number: JP8048539

Publication date: 1996-02-20

Inventor(s): NAGASHIMA YASUKIMI; others: 01

Applicant(s): NIPPON SHEET GLASS CO LTD

Requested Patent: JP8048539

Application Number: JP19940246399 19941012

Priority Number(s):

IPC Classification: C03C4/00; C03C3/16

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a glass compsn. contg. phosphate glass capable of stably containing a large amt. of Ag<+> ions which have a high velocity of dissolution in water, can exhibit satisfactory antibacterial activity and are hardly reduced to metal silver by heat or light under coexistence with a resin, etc., to hardly cause discoloration.

CONSTITUTION: This antibacterial glass compsn. consists of, by mol, 40-55% P2O5, 20-55% CaO+MgO, 5-25% Na2O+K2O, 0-03-5% Ag2O, 0-2-5% CeO2+TiO2, 0-30% ZnO+BaO (20% <=CaO+MgO+ZnO+BaO<=55%), 0-5% SiO2+Al2O3, 0-20% B2O3 and 0-5 PbO.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-48539

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 3 C 4/00
3/16

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-246399

(22)出願日 平成6年(1994)10月12日

(31)優先権主張番号 特願平6-121302

(32)優先日 平6(1994)6月2日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 長嶋 廉仁

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 黒田 勇

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 抗菌性ガラス組成物

(57)【要約】

【目的】 多量のAg⁺イオンを安定に含有することができるリン酸塩系ガラスにおいて、水分への溶解速度が高く十分な抗菌性を発現でき、しかも樹脂等との共存下において熱あるいは光により金属銀に還元されにくく、変色を起こしにくいガラス組成物を提供する。

【構成】 モル%で表示して、P₂O₅ 40~55%、CaO+MgO 20~55%、Na₂O+K₂O 5~25%、Ag₂O 0.03~5%、CeO₂+TiO₂ 0~2.5%、ZnO+BaO 0~30%、ただし(CaO+MgO+ZnO+BaO)の合計 20~55%、SiO₂+Al₂O₃ 0~5%、B₂O₃ 0~20%、PbO 0~5%からなることを特徴とする抗菌性ガラス組成物である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】モル%で表示して、

P ₂ O ₅	40～55%
CaO+MgO	20～55%
Na ₂ O+K ₂ O	5～25%
Ag ₂ O	0.03～5%
CeO ₂ +TiO ₂	0～2.5%
ZnO+BaO	0～30%
ただし (CaO+MgO+ZnO+BaO) の合計	20～55%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0～5%
B ₂ O ₃	0～20%
PbO	0～5%

からなることを特徴とする抗菌性ガラス組成物。

【請求項2】モル%で表示して、

P ₂ O ₅	40～55%
CaO+MgO	20～55%
Na ₂ O+K ₂ O	5～25%
Ag ₂ O	0.03～5%
CeO ₂ +TiO ₂	0.05～2.5%
ZnO+BaO	0～30%
ただし (CaO+MgO+ZnO+BaO) の合計	20～55%
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0～5%
B ₂ O ₃	0～20%
PbO	0～5%

である請求項1に記載の抗菌性ガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌および抗カビ性に優れたガラス組成物、さらには抗菌および抗カビ性に優れ、樹脂等に添加した時に変色を起こしにくいガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、銀イオンを溶解性ガラスに含有することで抗菌性を付与する方法が数多く提案されている。このような溶解性ガラスとしては、SiO₂、B₂O₃を主成分とするホウケイ酸系とP₂O₅を主成分とするリン酸系が知られている。例えばホウケイ酸系の溶解性ガラスにAg⁺イオンを含有させた抗菌性のある水処理剤(特公平4-50878)、リン酸系の溶解性ガラスにAg⁺イオンを含有させた抗菌性のある樹脂添加用ガラス組成物(特開平4-338129)などがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】Ag⁺イオンは、固体中に存在していても、またそれから溶出して水中などに単独で存在しても抗菌力を示す。Ag⁺イオンは、溶解性ガラス中に存在している場合には、それから溶出して水中などにAg⁺イオンが溶出しやすいので、Ag⁺イオンはより広い範囲に広がるのでその効力はより広い範

2

囲で発揮される。したがって、用途によってはAg⁺イオンの溶出が好ましい場合がある。銀含有溶解性ガラスは、そのようなAg⁺イオンを溶出するタイプの抗菌材料の典型である。銀含有溶解性ガラスの抗菌性は、主に水に溶解してAg⁺イオンを溶出することによって発揮されるので、そのようなガラスには適当な水への溶解性が必要とされる。銀含有ガラスが抗菌性を示すためには、例えば日本光学硝子工業会規格(JOGIS)『光学ガラスの化学的耐久性の測定方法(粉末法)06-1975』による重量減で0.2～60%程度の水に対する溶解性が必要であり、特に強い抗菌性を示すためには本試験法による重量減で20%程度以上の水に対する溶解性が必要である。そのような銀含有溶解性ガラスとしては、特公平4-50878に開示されているようなホウケイ酸系ガラスなどがある。しかし、ホウ系酸系ガラス中におけるAg⁺イオンの安定性は余り高くないので、樹脂等との共存下において熱あるいは光により容易に金属銀に還元されて樹脂に好ましくない変色を起こす。

【0004】これに対して、リン酸系ガラス中ではAg⁺イオンは非常に安定で、リン酸系ガラスはホウ系酸系ガラスに比べてより多量のAg⁺イオンを含有できる。また、樹脂等との共存下において、熱あるいは光により金属銀に還元されにくく変色を起こしにくい。上記特開平4-338129に開示されたリン酸系ガラス組成物はこのような現象に着目し、合成樹脂に添加した時に変色を起こしにくいガラス組成物として発明されたものである。しかし、本特許に開示されているガラス組成物は、水分への溶解速度が比較的小さく、Ag⁺イオンを多量に含有できるにもかかわらず抗菌性を十分に発現できない。

【0005】一方、リン酸系ガラスの水分への溶解速度は、P₂O₅含有を増加させることによって上昇させることができる。しかし、通常のガラス原料と同様に混合、溶融が可能な粉末状原料を使用可能な範囲はP₂O₅含有量55モル%程度までであり、その範囲ではガラスの水分への溶解速度を余り大きくすることは出来ない。

【0006】本発明は、上記従来技術の問題点に基づき、多量のAg⁺イオンを安定に含有することができるリン酸塩系ガラスにおいて、水分への溶解速度が高く十分な抗菌性を発現できるガラス組成物を提供すること、また樹脂等と混合して使用される場合には、樹脂等との共存下において熱または光により金属銀に還元されにくく、変色を起こしにくいガラス組成物を提供する事を目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、比較的耐水性が高く水分への溶解速度の小さいアルカリ土類リン酸塩をベースとするリン酸塩ガラスのアルカリ土類酸化物を、特定の割合でアルカリ金属酸化物に置換すること

によってガラスの水分への溶解速度を抗菌性を示すガラスとして適当な範囲に上昇させることが出来ることを見い出し本発明に到達した。また、リン酸塩ガラス中においてはホウケイ酸塩ガラス中においてより安定な Ag^+ イオンの安定性も、アルカリ金属酸化物の導入によって低下し樹脂等との共存下において熱あるいは光により金属銀に還元されて変色を起こし易くなるが、このような変色が好ましくない場合には、その組成中に酸化セリウムまたは酸化チタンを加えることで、ガラス中の銀イオンは樹脂等との共存下においても熱あるいは光により金属銀に還元されることなく、イオン状態で安定に存在することも合わせて見い出し本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明のガラス組成物は、モル%で表示して以下に示す範囲にあることを特徴とする。

P_2O_5	4.0~5.5%
$\text{CaO} + \text{MgO}$	2.0~5.5%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	5~2.5%
Ag_2O	0.03~5%
$\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$	0~2.5%
$\text{ZnO} + \text{BaO}$	0~3.0%
ただし ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{BaO}$) の合計	2.0~5.5%
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0~5%
B_2O_3	0~2.0%
PbO	0~5%

【0009】また、本発明のガラス組成物は、モル%で表示して次に示す範囲にあることを特徴とする。

P_2O_5	4.0~5.5%
$\text{CaO} + \text{MgO}$	2.0~5.5%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	5~2.5%
Ag_2O	0.03~5%
$\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$	0.05~2.5%
$\text{ZnO} + \text{BaO}$	0~3.0%
ただし ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{BaO}$) の合計	2.0~5.5%
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	0~5%
B_2O_3	0~2.0%
PbO	0~5%

【0010】次に、上記組成範囲における各成分の限定理由は以下の通りである。 P_2O_5 は4.0モル%より少ないとガラスが失透し易くなり、5.5モル%より多いと粉末状のリン酸塩原料のみの組み合わせでは P_2O_5 分が足りなくなり、混合、溶融が困難となり製品のコスト上昇を招く液体状のリン酸や非常に吸湿性の強い P_2O_5 を原料として使用せざるを得なくなる。

【0011】 $\text{CaO} + \text{MgO}$ は2.0モル%より少ないと、粉末状のリン酸塩原料のみの組み合わせ組成を実現するために導入が必要な $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が多くなり、ガラスの水に対する溶解速度が大きくなり過ぎると共に、ガラス中の銀イオンが樹脂等との共存下において熱ある

いは光により金属銀に還元され易くなつて変色を起こし易くなり、5.5モル%より多いと水分に対する溶解性が低くなり過ぎる。また、 $\text{CaO} + \text{MgO}$ の成分の内、 MgO のみを使用する場合には、 CaO のみの使用の場合に比べてガラスの水に対する溶解速度が小さくなり、水分に対する溶解性を上げるために導入が必要な $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ が多くなり、ガラス中の銀イオンが樹脂等との共存下において熱あるいは光により金属銀に還元され易くなつて変色を起こし易くなるので、 CaO のみを使用するか、あるいは CaO の割合を多くして、モル比で $\text{CaO} / (\text{CaO} + \text{MgO})$ を7.0%以上とするのが望ましい。

【0012】 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は5モル%より少ないと、ガラスの水に対する溶解速度を十分に大きくすることができず、2.5モル%より多いとガラスの水に対する溶解速度が大きくなり過ぎると共に、ガラス中の銀イオンが樹脂等との共存下において熱あるいは光により金属銀に還元され易くなつて変色を起こし易くなる。

【0013】 Ag_2O は、0.03モル%未満では抗菌性が弱くなり、5モル%を越えると抗菌性に寄与しない金属状の銀が生じ易くなると共に、銀は高価であるため製品のコストを上昇させる。

【0014】 CeO_2 および TiO_2 は樹脂等に混合して使用される場合で、変色を起こし易くなつても構わない用途の場合には必須成分ではないが、このような変色が好ましくない用途の場合には銀イオンの還元を抑制して変色を防止するのに必須となる成分で、その合計量で0.05~2.5モル%、望ましくは0.15~1.5モル%である。0.05モル%未満では銀イオンの安定化の効果が十分でなく、2.5モル%を越えると Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} によるガラスの着色が顕著になると共に、ガラス製造に要する費用も高価になる。

【0015】本発明において、このように銀イオンに対する酸化セリウムまたは酸化チタンの効果の詳細は明かではないが、定性的には次のように説明できる。 Ag^+ イオンは太陽光照射（主に近紫外線）によって金属 Ag に還元される。 Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} イオンはいずれも紫外光~近紫外光を吸収するので、 Ag^+ イオンの近傍の Ce^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} イオンの存在により、 Ag^+ イオンに照射される近紫外線の量が減少して Ag^+ イオンの還元は抑制される。このように、酸化セリウムまたは酸化チタンの存在は、太陽光照射による Ag^+ イオンの還元を抑制する効果があると考えられる。

【0016】また、特に酸化第二セリウム(CeO_2)は、ガラス溶融時に酸化剤として働き銀のイオン化を促進するので、ガラス中の Ag^+ イオンをイオン状態で安定に保持する働きが強いものと推定される。

【0017】 ZnO および BaO はいずれも必須成分ではないが、銀イオンの安定性を悪化させること無く、ガラスの溶融性を向上させることができる成分であり、 ZnO はガラスの水に対する溶解速度が大きくなり過ぎると共に、ガラス中の銀イオンが樹脂等との共存下において熱ある

$n\text{O}$ および BaO の合計量で30モル%以下の範囲で加えることができる。また、 Zn^{2+} イオンは Ag^+ イオンには劣るもの同様に抗菌性を示す成分であり、ガラスの抗菌力を向上させる効果もある。さらに $(\text{CaO} + \text{MgO} + ZnO + \text{BaO})$ の合計量があまり大き過ぎると、 P_2O_5 分が40モル%より少くなりガラスが失透し易くなるので、これらの合計量は $\text{CaO} + \text{MgO}$ の上限量と同様55モル%以下としなければならない。

【0018】 Al_2O_3 はガラスの溶融性を悪化させると共に、多量に入れ過ぎるとガラスの水に対する溶解速度が小さくなり過ぎるので必須成分ではないが、少量の添加でガラスの水に対する溶解速度の調整が可能な成分である。 SiO_2 も Al_2O_3 と同様の働きをするので、 $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の合計の上限量は5モル%、望ましくは3モル%である。

【0019】 B_2O_3 は必須成分ではないが、銀イオンの安定性を悪化させること無くガラスの溶融性を向上させることができると共に、20モル%以下望ましくは15モル%以下の範囲で加えることができる。 B_2O_3 は、ガラスの水に対する溶解速度を減少させて、20モル%を越えると水分に対する溶解性が低くなり過ぎる。また、原料が高価なため、その量が多くなると製品のコストが上昇する。また、 PbO は5モル%以下含有しても差し支えない。

【0020】また、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 などのハロゲンはガラス中で Ag と反応してハロゲン化銀となり、金属銀に還元され易くなるので、不純物として含まれる以外はできるだけ含有しないことが望ましい。

【0021】

【実施例】表1に示した実施例および表2に示した比較例の組成になるよう、 Mg 、 Ca のリン酸塩あるいは場合により炭酸塩、 Na 、 K のリン酸塩あるいは場合により炭酸塩、 CeO_2 、 TiO_2 、 AgNO_3 、メタリン酸亜鉛、 BaCO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、アルミニウムのリン酸塩、 H_3BO_3 、 PbO を原料として用いバッチを調合した。このバッチを 1300°C で2時間溶融した後、ステンレス板上に流し出し板状に成形後徐冷した。本実施例の組成になるバッチは、粉末状の原料のみで構成可能で、通常のケイ酸系あるいはホ

ウケイ酸系ガラスの場合と同様に混合、溶融が可能であった。次に、得られたガラスについて、耐水性、抗菌性、樹脂混合時の変色を調べた。結果を表1および表2下段に示す。

【0022】耐水性は、日本光学硝子工業会規格（JOGIS）『光学ガラスの化学的耐久性の測定方法（粉末法）06-1975』を用いて評価した。この方法は、粉碎したガラスから $420 \sim 590 \mu\text{m}$ の粒度の粉末を採取し、これをアセトンで洗浄して微粉を除去した後、その中から約2.6gを100mlの沸騰水中に1時間浸漬し、乾燥後重量減を測定する方法である。

【0023】抗菌性は、以下のようにして簡易的に評価した。 $105 \mu\text{m}$ 以下に粉碎したガラスを、アルミニウム粉末に重量でアルミニウム1に対してガラス0.1の割合で混合し、この混合粉末約0.5gを $12.2 \text{ mm} \phi \times \text{約} 1.5 \text{ mm}$ の大きさのペレットに約100kgf/cm²の圧力でプレス成形し、抗菌試験用の試験片とした。この抗菌試験用の試験片を、グルコース・ペプトン・寒天培地、標準培地の上に静置し、その上からそれぞれかびの胞子懸濁液、菌液（いずれも室内浮遊のものを繁殖させたもの）をガラス製噴霧器にて約1ml噴霧した。これを 28°C 、7日間恒温槽中で培養し試験片の周囲に出来た生育阻止帯（ハロー）の幅を観察した。評価は、ハローの大きさが5mm以上の場合に○、2~5mmの場合に○、2mm未満の場合に×で示した。ハローの幅W(mm)は以下によって定める。

$$W = (T - D) / 2 \quad T: \text{試料とハローを併せた全体の直径(mm)}$$

D: 試料の直径(mm)

【0024】樹脂混合時の変色は、重量で同量の粉末状ポリエチレンと $105 \mu\text{m}$ 以下のガラス粉末を混合し、これを 200°C に保持したオーブン中に入れ、30分間加熱した後炉外に取り出して冷却し、溶融したポリエチレンが変色するかどうかによって評価した。評価は、変色が全く認められない場合に○、変色がごくわずかな場合に○、変色がわずかな場合に△、変色が頭著な場合に×で示した。

【0025】

【表1】

実施例 (mol%)

	1	2	3	4	5	6	7
P_2O_5	49.0	49.0	41.0	48.0	44.5	47.5	47.48
MgO	0	0	37.0	41.0	0	0	8.0
CaO	38.0	41.8	0	0	34.5	40.0	31.5
Na_2O	12.0	0	0	8.5	10.0	0	10.0
K_2O	0	8.2	20.5	0	0	8.5	0
CeO_2	0	0	0	0	0	0	0.02
TiO_2	0	0	0	0	0	0	0

	7	8					
Ag ₂ O	1.0	1.0	1.5	2.5	1.0	1.0	1.0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	0	0	0	0	10.0	0	0
SiO ₂	0	0	0	0	0	3.0	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
PbO	0	0	0	0	0	0	2.0

耐水性 (%)	38.1	45.5	43.1	28.5	52.0	32.6	30.5
抗菌性 細菌	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
かび	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
樹脂着色	△	△	△	△	△	△	△
=====							

【0026】

実施例(続き) (mol%)

	8	9	10	11	12	13	14
P ₂ O ₅	49.0	49.0	41.0	47.0	49.0	52.0	43.5
MgO	0	0	37.0	41.0	0	0	0
CaO	37.7	41.5	0	0	31.0	35.0	35.0
Na ₂ O	12.0	0	0	0	0	0	10.0
K ₂ O	0	8.2	20.0	8.5	8.5	8.5	0
CeO ₂	0.3	0.3	0	0	0.2	0.5	0.5
TiO ₂	0	0	0.5	1.0	0.3	0	0
Ag ₂ O	1.0	1.0	1.5	2.5	1.0	1.0	1.0
ZnO	0	0	0	0	10.0	0	0
BaO	0	0	0	0	0	0	0
SiO ₂	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	3.0	0
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	10.0
PbO	0	0	0	0	0	0	0

耐水性 (%)	38.1	41.5	40.1	23.5	27.7	45.7	25.3
抗菌性 細菌	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
かび	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
樹脂着色	○	◎	○	○	○	○	○
=====							

【0027】

【表2】

9

比較例 (mol%)

	1	2	3
P ₂ O ₅	49.5	49.5	46.5
MgO	43.5	49.5	0
CaO	0	0	39.0
Na ₂ O	0	0	0
K ₂ O	0	0	8.5
CeO ₂	0	0	0
TiO ₂	0	0	5.0
Ag ₂ O	1.0	1.0	1.0
Al ₂ O ₃	6.0	0	0
耐水性 (%)	0.5	4.5	41.5
抗菌性 細菌	×	×	◎
かび	×	×	◎
樹脂着色	◎	◎	×

【0028】表1に示した実施例から明らかなように、本発明の範囲にある組成のガラスについては、耐水性が低くガラスの水への溶解速度が比較的大きいために、組成によっては多少弱い物もあるがペレットの周囲には明確な阻止帯が観察され、強い抗菌性が確認された。この抗菌性の違いは、銀イオン含有量および耐水性の違いによる、ガラスからの銀イオンの溶出速度の違いに起因す

ると思われる。また、樹脂着色については、実施例1～7のCeO₂、TiO₂を含有しない組成あるいは本発明の請求項2に記載の範囲より少ない含有量の組成については、わずかな着色が認められた。一方、実施例8～14のCeO₂、TiO₂を本発明の請求項2に記載の範囲に含まれる量含有する組成については、着色はほとんど認められず、着色が認められたものもそれはごくわずかで、実用上問題無いレベルと推定された。

【0029】一方、表2に示した比較例の中では、比較例1（特開平4-338129の特許請求範囲に含まれる組成）および比較例2（アルカリ酸化物を含有しない組成であって本発明の特許請求範囲外）については、樹脂の着色はわずかであったが、耐水性が良く銀イオンの溶出速度が小さいため抗菌性が弱かった。表2の比較例3の過剰量のTiO₂を含有する組成については、抗菌性が強く、樹脂材料そのものの変色は認められないが、ガラスが顕著に着色しているために、樹脂製品としては変色が著しい。

【0030】【発明の効果】以上の通り、本発明による抗菌性ガラス組成物は、多量の銀イオンを含有可能で、水分に対する溶解性が高いので抗菌性に優れ、また樹脂に混合しても着色を起こすことがほとんど無い抗菌性ガラス組成物である。